

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-185145  
(43)Date of publication of application : 06.07.2001

(51)Int.CI.

H01M 4/58  
C01G 45/00

(21)Application number : 11-368613

(71)Applicant : NIKKO MATERIALS CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1999

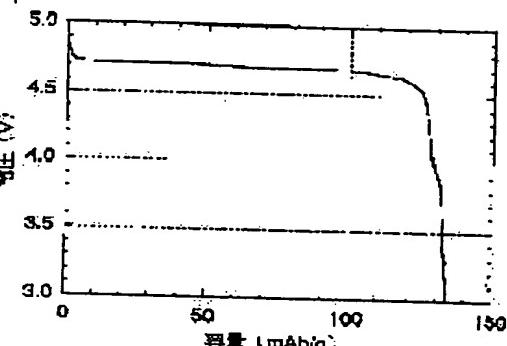
(72)Inventor : KOHIRO KENJI  
FUJIHIRA YOSHIHISA

## (54) METHOD OF MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To establish a method of manufacturing for an NiO-free  $\text{Li}(1+x)\text{Mn}(2-x-y)\text{MyO}_4$ -based spinel compound.

SOLUTION: A method of manufacturing a positive electrode material for a lithium secondary battery consists of a lithium-inserted compound having a spinel structure of a general formula  $\text{Li}(1+x)\text{Mn}(2-x-y)\text{MyO}_z$  (wherein,  $0 \cdot x \cdot 0.2$ ,  $0.2 \cdot y \cdot 0.6$ ,  $3.96 \cdot z \cdot 4.06$ ); M is nickel, or uses the nickel as its essential constituent and one or two or more metals selected from aluminum or a transition metal element is added to the nickel). Where, a mixed hydroxide of manganese and the metal M with the given ratio is manufactured by the coprecipitation method. The mixed hydroxide is mixed with a lithium compound. A heat treatment is then applied to the resulting mixture at 700 to 900° C.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-185145

(P2001-185145A)

(43)公開日 平成13年7月6日(2001.7.6)

(51)Int.Cl.

H 01 M 4/58  
C 01 G 45/00

識別記号

F I  
H 01 M 4/58  
C 01 G 45/00

テマコト<sup>\*</sup>(参考)  
4 G 0 4 8  
5 H 0 0 3

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全5頁)

(21)出願番号 特願平11-368613

(22)出願日 平成11年12月27日(1999.12.27)

(71)出願人 591007860

株式会社日鉄マテリアルズ  
東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(72)発明者 小廣 健司

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株  
式会社日鉄マテリアルズ磯原工場内

(72)発明者 藤平 善久

大阪府大阪市住吉区墨江4-1-29

(74)代理人 100093296

弁理士 小越 勇

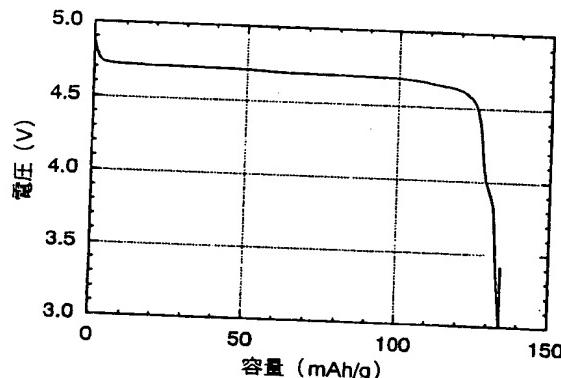
Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB05 AC06 AE05  
5H003 AA02 AA08 BA01 BB05 BC01  
BC06 BD00 BD01

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料の製造方法

(57)【要約】

【課題】 NiOを含まないLi<sub>(1+x)</sub>Mn<sub>(2-x-y)</sub>MyO<sub>2</sub>系スピネル化合物を製造する方法を確立する。

【解決手段】 一般式Li<sub>(1+x)</sub>Mn<sub>(2-x-y)</sub>MyO<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.2, 0.2 ≤ y ≤ 0.6, 3.96 ≤ z ≤ 4.06, Mは、ニッケル又はニッケルを必須成分とし、これにアルミニウム又は遷移金属元素から選ばれる1種又は2種以上の金属を加えたものを表す)で表されるスピネル構造のリチウム挿入化合物から成るリチウム二次電池用正極材料の製造方法において、所定比のマンガンと金属Mの混合水酸化物を共沈法によって作製し、これをリチウム化合物と混合して700°C~900°Cで熱処理することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $Li_{(1+x)}Mn$ 

$(2-x-y)M_yO_z$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0.2 \leq y \leq 0.6$ ,  $3.94 \leq z \leq 4.06$ , Mは、ニッケル又はニッケルを必須成分とし、これにアルミニウム又は遷移金属元素から選ばれる1種又は2種以上の金属を加えたものを表す) で表されるスピネル構造のリチウム挿入化合物から成るリチウム二次電池用正極材料の製造方法において、所定比のマンガンと金属Mの混合水酸化物を共沈法によって作製し、これをリチウム化合物と混合して $700^{\circ}C$ ~ $900^{\circ}C$ で熱処理することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項2】 上記遷移金属元素が、銅、コバルト、クロム、鉄であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池用正極材料、特に高電圧正極材料である  $LiMn_2O_4$  系スピネル化合物に関する。

【0002】 リチウム二次電池は従来の二次電池と比較して高いエネルギー密度を有するので、携帯電話、携帯用ビデオカメラ、ノート型パソコンなどの電子機器用電池として普及しているが、将来的には電気自動車や一般家庭の分散配置型電源としての利用が期待されており、さらに高容量、高効率の電池を得るために研究開発が盛んに行われている。

【0003】 現在市販されているリチウム二次電池用正極活物質には、主に  $LiCoO_2$  が用いられているが、熱安定性が悪く、また、コバルト自体の埋蔵量が少ないため、安定供給、コストの面で欠点を持っている。

【0004】 これに変わるものとして、豊富な資源を持ち経済的に優れているニッケル・コバルト複合酸化物の研究が盛んに行われている。しかしながら、この化合物は大気中での合成が困難で、酸素雰囲気が必要とされるほか、Niが  $Li$  サイトを占めやすいため十分な特性を持つこの材料を実用的な方法で製造するには技術的課題が多く、また、熱安定性は  $LiCoO_2$  より更に悪いという問題点がある。

【0005】 このようなことから、ニッケルと比較しても資源量が豊富でコスト的に有利な  $LiMn_2O_4$  系スピネル化合物が注目されている。このスピネル化合物は熱安定性に優れており、安定性は高いとされているが、これを用いた二次電池のサイクル特性が悪く、実用上の大きな問題となっている。

【0006】 この欠点を改良する目的でマンガンの一部を他の元素で置換する試みが盛んに行われている。この試みと関連して、マンガンを他の遷移金属元素に置換すると、従来の  $LiMn_2O_4$  系スピネル化合物の4V領域に加えて5V領域が出現することが知られている。電

池電圧が高くなると特に電気自動車用など電池を数多く積層する必要がある場合に大きなメリットがある。

【0007】 すなわち、電圧が上がることにより、直列につなぐ電池の数が減ると制御回路数がその分減るのでコスト的に有利になるからである。

【0008】 5V領域は、遷移金属元素の置換量が増加するに従って広がり、Niのように2価で置換されるものは、 $LiMn_{2-x}M_xO_4$  の  $x = 0.5$  で5V領域が約  $150 mAh/g$  と最大になる。

【0009】 一方、コバルト、クロム、鉄などの様に3価で置換されるものは  $x = 1$  で5V領域が最大となる。実験的にも遷移金属元素等の置換量を徐々に増やすと5V領域が徐々に増加する傾向は見られる。しかし、遷移金属元素等の置換量がある一定量を超えると5V領域の容量はそれ以上増加しないばかりか、減少するようになる。

【0010】 これは遷移金属元素等の置換量が増えると、マンガンと他元素のイオン半径の違いから、スピネル構造を保てなくなったり、完全に固溶しなくなったりするからである。

【0011】 従って、ニッケルのように  $x = 0.5$  で最大の5V領域が得られる元素を採用した方が、クロム等を用いるより有利である。実際、ニッケル置換で  $90 mAh/g$  以上の5V領域が得られたという報告がいくつ存在する（例えば、J. Power Sources 68 (1997) 604）。

【0012】 ところが、ニッケル置換の場合、マンガン化合物、ニッケル化合物、リチウム化合物を混合して熱処理すると、スピネル構造の  $Li_{(1+x)}Mn$

$(2-x-y)Ni_yO_4$  と菱面体構造の  $NiO$  の混合物となる。スピネル構造のみで  $NiO$  が残留しないようするために  $x = 0.2$  以内にしなければならないが、これでは十分な5V領域が得られない。

【0013】 そこで、ソルゲル法等の湿式法で低温合成した後、高温で熱処理する方法などが検討されている (J. Electrochem. Soc., Vol 143, 1607 (1996))。

【0014】 ところが湿式合成したスピネル化合物は一般にタップ密度が低く、電池材料として使用すると電池の体積エネルギー密度が低くなるという問題点がある。

## 【0015】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の問題点を解決したもので、本発明の目的は Mn を多量に金属 M (Mは、ニッケル又はニッケルを必須成分とし、これにアルミニウム又は遷移金属元素から選ばれる1種又は2種以上の金属を加えたものを表す) で置換した  $NiO$  を含まない  $Li_{(1+x)}Mn_{(2-x-y)}M_yO_4$  系

(特に、 $Li_{(1+x)}Mn_{(2-x-y)}M_yO_2$ ) スピネル化合物を製造する方法を確立することである。

(3)

特開2001-185145

4

として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 等を使用してみた。

【0020】ところが、いずれの場合も一般式 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{MyO}_z$ の $y=0$ 、2を超えると $\text{NiO}$ が残留することがわかった。これは文献に記載されている内容と一致する (J. Electrochem. Soc., Vol143, 1607 (1996))。

【0021】 $\text{NiO}$ が残留する理由の一つとして、 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_2$ を作製する温度の $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ で $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{MyO}_z$ と $\text{NiO}$ が安定して存在する、言い換えれば熱力学的に $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{MyO}_z$ 単相にならない可能性がある。しかしながら、例えば、 $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{O}$ 系の詳細な相図は存在しないが、 $\text{Mn}-\text{Ni}-\text{O}$ 系の相図ではスピネル構造の $\text{Ni}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の単相が、かなり広い領域で存在している。このことから推測すると、 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_2$ 作製温度でも、 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{MyO}_z$ は単相で存在すると考えられる。

【0022】 $\text{Ni}-\text{O}$ が残留するもう一つの理由として、反応性の違いが考えられる。すなわち、リチウム化合物とマンガン化合物がまず反応し、その後にニッケル化合物が反応する。ニッケル化合物の反応性が最も悪く、 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_2$ が初めてできてしまうと、ニッケル化合物との反応速度が著しく遅いため $\text{NiO}$ が残留してしまうことになる。仮にこれが正しいとすると、マンガン化合物とニッケル化合物をまず熱処理し、その後リチウム化合物と反応させれば、 $\text{NiO}$ の残留を防止できる。さらに発展させれば、マンガン化合物とニッケル化合物が非常に均一に混合され、しかも、良好に接触していれば、リチウム化合物とマンガン化合物の反応の前にマンガン化合物とニッケル化合物が反応するはずである。

【0023】このような考えに基づき研究した結果、所定比のマンガンと金属Mの混合水酸化物を共沈法によって作製し、これをリチウム化合物と混合して $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ で熱処理することにより、 $\text{NiO}$ の残留しない $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{MyO}_z$ ( $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.6$ 、 $3.94 \leq z \leq 4.0$ )を得ることが出来た。

【0024】上記一般式中のMは、ニッケル又はニッケルを必須成分とし、これにアルミニウム又は遷移金属元素から選ばれる1種又は2種以上の金属を加えたものを表し、好ましい遷移金属としては、銅、コバルト、クロム、鉄、バナジウム、チタン等が例示される。

【0025】なお、 $x$ が $0 \leq x \leq 0.2$ の範囲を外れるリチウム電池として、十分な容量が出ない。一方、 $y$ が $0.2$ 未満では、5V領域がほとんど現れず、 $0.6$

## 【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため、 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{MyO}_z$ の製造方法について鋭意検討した結果、所定比のマンガンと金属Mの混合水酸化物を共沈法によって作製し、これをリチウム化合物と熱処理することにより、 $\text{NiO}$ が残留しないということを見いだした。

## 【0017】この知見に基づいて、本発明は、

(1) 一般式 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{MyO}_z$ ( $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.6$ 、 $3.94 \leq z \leq 4.0$ 、Mは、ニッケル又はニッケルを必須成分とし、これにアルミニウム又は遷移金属元素から選ばれる1種又は2種以上の金属を加えたものを表す)で表されるスピネル構造のリチウム挿入化合物から成るリチウム二次電池用正極材料の製造方法において、所定比のマンガンと金属Mの混合水酸化物を共沈法によって作製し、これをリチウム化合物と混合して $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ で熱処理することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

(2) 上記遷移金属元素が、銅、コバルト、クロム、鉄であることを特徴とする前記(1)記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法、を提供する。

## 【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。本発明の最大の特徴は、一般式 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{MyO}_z$ ( $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.6$ 、 $3.94 \leq z \leq 4.0$ 、Mは、ニッケル又はニッケルを必須成分とし、これにアルミニウム又は遷移金属元素から選ばれる1種又は2種以上の金属を加えたものを表す)で表されるスピネル構造のリチウム挿入化合物から成るリチウム二次電池用正極材料の製造方法において、予め、所定比のマンガンと金属Mの混合水酸化物を共沈法によって作製し、例えば、ニッケル・マンガンの複合水酸化物、ニッケル・アルミニウム・マンガンの複合水酸化物等とした後、これをリチウム化合物と混合して熱処理することにある。

【0019】一般式 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{MyO}_z$ で表されるスピネル構造のリチウム挿入化合物は、基本的には、マンガン化合物、金属Mの化合物及びリチウム化合物を混合後、熱処理することで製造できるはずである。従って、本発明者等は、マンガン化合物、金属Mの化合物、リチウム化合物のそれぞれについて種々の化合物を使用して合成を試みた。例えば、マンガン化合物としては、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 等を、金属Mの化合物として、 $\text{Ni(OH)}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $(\text{COO})_2\text{Ni}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CoCO}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeOOH}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等を、リチウム化合物

50

を超えると、逆に 5 V 領域が減少し始めるので好ましくない。又、 $z$  が 3. 94 未満では、スピネル構造のフレームを形成する酸素が不足するので、構造が壊れやすく、サイクル特性が悪化し、 $z$  が 4. 06 を超えるとマンガン又は金属Mの原子価が上昇し、容量が減少するので好ましくない。

【0026】又、熱処理温度を700℃未満とすると、  
 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{NiMnO}_3$ が残留し、  
 又、900℃を超えると正方晶の $\text{LiMnO}_2$ 等が出現  
 し、スピネル単相とならないので好ましくない。

【0027】一方、マンガンと金属Mの混合水酸化物を共沈法によって作製する方法は、特に限定されるものでないが、例えば、以下に記載する方法等を用いることができ、これらを併用しても良い。

- ①金属マンガンと金属Mを硫酸、塩酸、硝酸等の酸により溶解させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液を加えて中和して所定のpHとする。
- ②硫酸マンガン、塩化マンガン、硝酸マンガン等のマンガン塩に金属Mの塩の混合物に硫酸、塩酸、硝酸等の酸性溶液を加えて溶解させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液を加えて中和して所定のpHとする。

【0028】なお、必要に応じ、pH緩衝剤を用いることもできる。又、生成したマンガンと金属Mの混合水酸化物は、必要に応じ、水洗、乾燥を行っても良い。

10029

【実施例】以下に、具体的な実施例によって本発明のいくつかの例を説明するが、これらの実施例はどのような意味においても本発明を制限するものではない。

【0030】まず、本発明の評価方法を説明する。電池特性の評価は、実験室規模のコイン型電池を用いて行った。

【0031】すなわち、正極活物質、導電性カーボン及び結合剤としてのポリフッ化ビニリデンにn-メチルビロリドン加えて混合し、ドクターブレード法でアルミ箔上に製膜したものを正極に、金属リチウム板をニッケルメッキシに圧着したものを負極とした。セバレーターはポリプロピレン製のものを、电解液はEC（エチレンカーボネート）とDMC（ジメチルカーボネート）を1対1に混合したものに支持塩として1MのLiPF<sub>6</sub>を加えて使用した。この電池の特性は、25℃で、充放電電流密度0.2mA/h/g、カットオフ電圧3.0~5.1Vとして測定した。

【0032】金属マンガンと金属ニッケルをMn : Ni = 1.5 : 0.5 (モル比、以下、同様である) となるように秤量し、50重量%の硫酸溶液に溶解させた。これに、塩化アンモニウムを加えてpHを約5に調整した後、4mol/lの水酸化ナトリウム溶液を添加して、マンガンとニッケルの混合水酸化物を共沈させた。共沈後の水酸化物は、数回水洗した後、乾燥させた。得られた

た粉体は、球状で針状の一次粒子により形作られていた。

【0033】この粉体に  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を  $\text{Li} : \text{Mn} : \text{N}$   
 $i = 1 : 1.5 : 0.5$  となるように加えて混合し、700~900°Cで10時間大気中で熱処理した。

【0034】X線回折による相同定の結果、得られたスピネル型化合物LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>にはNiOは含まれていなかった。又、タップ密度は、2.4 g/cm<sup>3</sup>で、一般に使用されているLiCoO<sub>2</sub>とほぼ同様のものであった。この化合物を使用してコイン型電池を作製し電池特性を評価した。

【0035】図1は、800℃で行ったもの放電曲線で、4.7V付近のみにブレードが存在し、活性質容量は120mAh/g以上と良好な値となった。他の条件で熱処理したものについても結果は同様であった。

[0036]

【比較例 1】EMDと水酸化ニッケルNi(OH)<sub>2</sub>、  
 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ をLi:Mn:Ni=1:1.5:0.5  
 となるように混合し、700~900°Cで10時間大気  
 中で熱処理した。X線回折による相同定の結果、NiO  
 の残留が確認された。図2は800°Cで熱処理したもの  
 を使用して作製したコイン電池の放電曲線である。5V  
 領域は90 mAh/g程度で実施例1より少なく、NiO  
 の残留によるNi置換が不充分だったために、4V領  
 域も残ったと考えられる。

[0037]

【比較例 2】EMDと水酸化ニッケルNi(OH)<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>をLi:Mn:Ni=1:1.5:0.5となるように混合し、700~900°Cで100時間大気中で熱処理した。熱処理時間を大幅に伸ばしたが、X線回折による相同定の結果、NiOの残留が確認され、電池特性も比較例1と同様であった。

[0038].

【比較例3】EMDと水酸化ニッケルNi(OH)<sub>2</sub>、  
Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>をLi:Mn:Ni=1:1.5:0.5  
となるように混合し、900~1100℃で10時間大  
気中で熱処理した。熱処理温度を上げたが、X線回折に  
よる相同定の結果、NiOの残留と正方晶のLiMnO  
<sub>2</sub>が確認され、電池特性も比較例1と同様であった。

[0039]

【比較例4】EMDと水酸化ニッケルNi(OH)<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>をLi:Mn:Ni=1:1.86:0.14、1.75:0.25、1:1.62:0.38及び1:1.5:0.5となるように混合し、800°Cで10時間大気中で熱処理した。X線回折による相安定の結果、Li:Mn:Ni=1:1.86:0.14の場合のみNiOが検出されず、他はNiOの残留が確認された。電池特性を測定したところ、図3の様に実施例1と比較していずれも5V領域は少なかった。

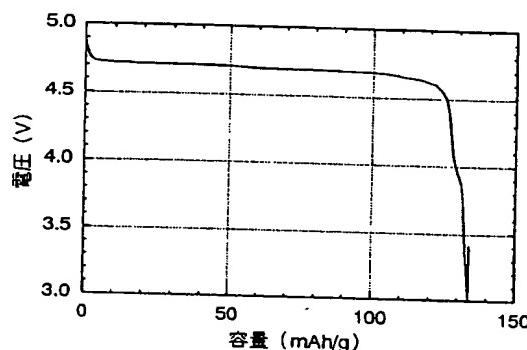
〔0040〕以上、一般式  $L_i(1+x)Mn$

( $2-x-y$ )  $M_y O_z$  のMがニッケルの場合を代表例として説明したが、本発明はこれによって、何ら制限を受けるものではない。

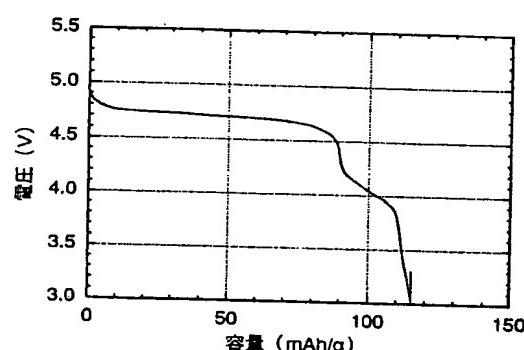
## 【0041】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明は、一般式  $Li_{(1+x)}Mn_{(2-x-y)}M_yO_z$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.6$ 、 $3.94 \leq z \leq 4.06$ 、Mは、ニッケル又はニッケルを必須成分とし、アルミニウム又は遷移金属元素から選ばれる1種又は2種以上の金属を加えたもの表す) で表されるスピネル構造のリチウム挿入化合物から成るリチウム二次電池用正極材料の製造方法において、所定比のマンガンと金属Mの混合水酸化物を共沈法によって作製し、これをリチウム化合物と混合して  $700^{\circ}C$  ~  $900^{\circ}C$  で熱処理することに

【図1】



【図2】



【図3】

